

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-103484

(43)Date of publication of application : 30.04.1991

(51)Int.Cl.

C09D 11/02  
C09D 11/00

(21)Application number : 01-240750

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.09.1989

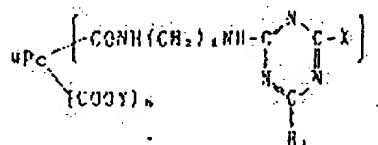
(72)Inventor : YAMAMOTO TAKAO  
SAKAEDA TAKESHI  
SHIROTA KATSUHIRO  
YAMAMOTO MAYUMI

## (54) RECORDING LIQUID

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a recording liquid containing a phthalocyanine based dye, water and polar organic solvent as essential ingredients, causing no yellowing even in oxidizing gas atmosphere, having excellent light resistance and suitable in using for ink jet system and writing tool.

**CONSTITUTION:** The aimed recording liquid consisting essentially of (A) a dye expressed by the formula [M is Ni, copper or Co; Pc is phthalocyanine skeleton in which M is coordinated in the center; R1 is aniline or phenoxy which may be replaced by sulfonic acid or alkoxy group; X is OH, NR3R4, OR5 [R3 and R4 are -(CH2CH2O)n-R6 (R6 is H, CH3 or CH2OH; n is integer of 0-4) ; R5 is 1-3C alkyl or phenyl or aniline which may be replaced]; Y is H, Li, Na, K, NH3 or organic ammonium; a is integer of 2-8, b is integer of 0-6 and a+b is integer of 1-8], (B) water and (C) polar solvent such as polyhydric alcohol.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-103484

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 D 11/02  
11/00

識別記号

PTF  
PSZ

庁内整理番号

7038-4J  
7038-4J

④ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 記録液

② 特 願 平1-240750

② 出 願 平1(1989)9月19日

⑦ 発 明 者 山 本 高 夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑦ 発 明 者 栄 田 毅 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑦ 発 明 者 城 田 勝 浩 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑦ 発 明 者 山 本 真 由 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
 ⑦ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 ⑦ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

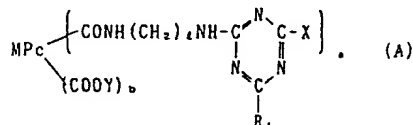
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

記 録 液

## 2. 特許請求の範囲

(1) 記録剤と水と水溶性有機溶剤とを必須成分とする記録液において、前記記録剤として下記一般式(A)で表される染料を使用することを特徴とする記録液。



(但し式中の Mはニッケル、銅、鉄又はコバルトを、Pcは金属 Mがその中心に配位したフクロシアニン骨格を、R<sub>1</sub>はスルホン酸基、アルコキシ基で置換されてもよいアニリノ基又はフェノキシ基を、X はOH、NR<sub>2</sub>R、又はOR、を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は夫々独立して-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-R<sub>4</sub>基を、R<sub>4</sub>は H、CH<sub>3</sub>、又はCH<sub>2</sub>OH を、nは4以下の整数又は0を、R<sub>4</sub>は炭素

数1乃至3のアルキル基又は置換してもよいフェニル基又はアニリノ基を、Yは水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム基又は有機アンモニウム基を、aは2乃至8の整数を、bは0乃至6の整数を、a+bは8以下の整数を表す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット方式或いは筆記用具に使用するのに好適な記録液に関する。

(従来の技術及びその問題点)

インクジェット記録方法は騒音の発生が少なく、普通紙に対して特別な定着を要することなく、高速記録が行えることから種々のタイプのものが活発に研究されている。

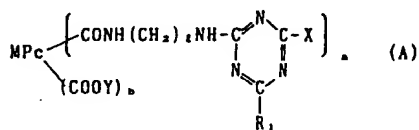
これらインクジェット記録方法において使用される記録液としては、粘度、表面張力等の物性値が適正範囲内にあること、微細な吐出口(オリフィス)を目詰まりさせないこと、鮮明な色調で

しかも十分に高い濃度の記録画像を与えること、保存中に物性変化或いは固形分の析出等を生じないこと等の諸特性が要求される。

更にこれら特性に加えて、紙に代表される被記録材の種類を制限せずに記録が行えること、被記録材への定着速度が大きいこと、耐候性、耐水性、耐摩耗性に優れていること、解像度の優れた画像を与えること等の性質も要求される。

インクジェット記録方法に適する記録液は、基本的には記録剤としての染料とその溶媒とから組成されるものであるから、上記の記録液特性は染料固有の性質に左右されるところが大きい。従って記録液が上記特性を具備する様に染料を選択することは斯かる技術分野において極めて重要な技術である。

特に記録画像の経時安定性は重要であり、これまで光褪色に関しては多くの研究がなされており、徐々に改良されつつある。殊にフタロシアニン系染料は、光には比較的安定であることが知られており、現在広く利用されている。



但し式中の Mはニッケル、銅、鉄又はコバルトを、Pcは金属 Mがその中心に配位したフタロシアニン骨格を、R<sub>1</sub>はスルホン酸基、アルコキシ基で置換されてもよいアニリノ基又はフェノキシ基を、XはOH、NR<sub>2</sub>R、又はOR<sub>2</sub>を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は夫々独立して-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>-R<sub>4</sub>基を、R<sub>4</sub>はH、CH<sub>3</sub>又はCH<sub>2</sub>OHを、nは4以下の整数又は0を、R<sub>5</sub>は炭素数1乃至3のアルキル基又は置換してもよいフェニル基又はアニリノ基を、Yは水素原子、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム基又は有機アンモニウム基を、aは2乃至8の整数を、bは0乃至6の整数を、a+bは8以下の整数を表す。

(作 用)

本発明者等は鋭意研究の結果、前記の様な褪色現象を引き起こす原因は、空气中に存在するオゾ

しかしながら、この様なフタロシアニン系の染料を用いた記録画像は室内等に掲示しておく、強い光が殆ど当たらないにも係らず褪色してしまう現象がある。この現象は複写機の近くでより顕著であり、鮮明なスカイブルー色から緑色にシフトし、同時に印字濃度も低下してしまう。その為画像は全体に青味を失い、赤味を帯びてくるといふ現象が発生し、著しく画像の品位が低下してしまう為、是非とも解決しなければならない問題である。

従って、本発明の目的は上記従来技術の問題点を解決し、室内や複写機の近くでも変色や褪色を発生することなく、長期間の保存に耐える記録画像が得られる記録液を提供することにある。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

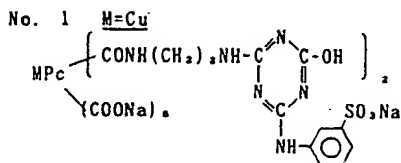
即ち、本発明は、記録剤と水と水溶性有機溶剤とを必須成分とする記録液において、前記記録剤として下記一般式(A)で表される染料を使用することを特徴とする記録液である。

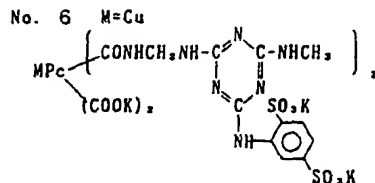
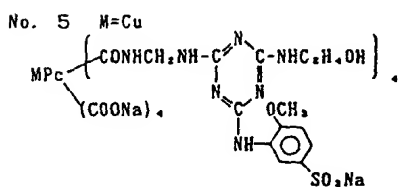
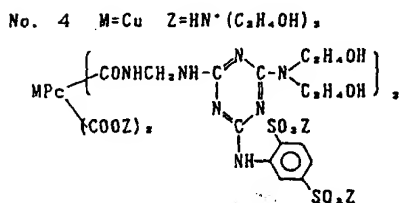
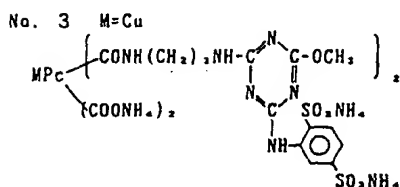
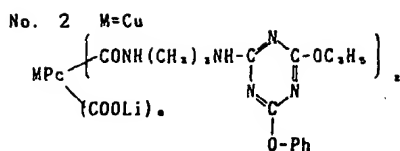
ン、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等の酸化性ガスによるものであることを見出した。

そこでこの様な欠点を改善すべくフタロシアニン系染料に関する詳細な研究を行ったところ、前記一般式(A)で示されるフタロシアニン染料を含有した記録液が、耐光性は勿論のこと、オゾン等の酸化性ガス雰囲気下においても変色及び褪色することのない良好な記録画像を与えることを見出し本発明に至った。

(好ましい実施態様)

本発明を主として特徴づける前記一般式(A)で表わされる染料としては、該一般式に包含される限りいずれの染料でもよいが、好ましい具体例としては、例えば、下記のNo.1乃至No.6の染料が挙げられる。





本発明の記録液における上述の染料の含有量は、液媒体成分の種類、記録液に要求される特性等に依存して決定されるが、一般には記録液全重量に対して、重量パーセントで0.5乃至20%、好ましくは0.5乃至15%、より好ましくは1乃至10%の範囲とされる。勿論、これらの特定の染料は単独でも混合物としても使用でき、更に他の直接染料、酸性染料等の各種染料を併用して使用することが出来る。

本発明の記録液に使用するのに好適な溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤として記録液の乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するもので

ある。又、水としては、種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1乃至4アルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2乃至6個の炭素原子を含むアルキレ

ングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、*N*-メチル-2-ピロリドン等の含窒素複素環式ケトンが好ましいものである。多価アルコール類は、記録液中の水が蒸発し、染料が析出することに基づくノズルの目詰り現象を防止する為の湿潤剤としての効果が大きい為好ましいものである。

記録液中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には記録液の全重量に対して重量%で5乃至95%、好ましくは10乃至80%、より好ましくは15乃至50%の範囲である。

このときの水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成或いは所望される記録液の特性に依存して広い範囲で決定されるが、記録液全重量中で一般に10乃至90%、好ましくは10乃至70%を占める範囲内とされる。

この様な成分から調合される本発明の記録液は、筆記具用の記録液或は所謂インクジェット記録用の記録液としてそれ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性）、保存安定性、被記録材への定着性、或いは記録画像の色調鮮明性、耐光性、耐候性、耐水性、耐アルコール性等いずれもバランスのとれた優れたものである。そしてこの様な特性を更に改良する為に、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有せしめてもよい。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張

力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることが出来る。

又、記録液を帯電するタイプのインクジェット方式に使用される記録液を調合する為には、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。

尚、熱エネルギーの作用によって記録液を吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

以上の如き本発明の記録液は、種々の筆記具、記録器具等による記録用記録液として有用なものであり、特にインクジェット用の記録液として有用である。これのインクジェット方式は、記録液をノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録材に記録液を付与し得る方式であれば、いかなる方式でもよい。

#### (実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定さ

れるものではない。尚、文中%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

#### 実施例1

№1の染料	4%
ジエチレングリコール	25%
イオン交換水（以後水と略す）	71%

#### 実施例2

№2の染料	3%
ポリエチレングリコール（平均分子量 300）	5%
ジエチレングリコール	17%
水	65%

#### 実施例3

№4の染料	3%
N-メチル-2-ピロリドン	15%
ジエチレングリコール	15%
水	67%

#### 実施例4

№6の染料	5%
トリエチレングリコール	28%

水 67%

上記の配合各成分は容器の中で充分混合溶解し、孔径0.45 $\mu$ mのテフロンフィルターで加圧濾過して本発明の記録液とした。

これらの記録液を発熱素子をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンターBJ-130A（キャノン製、ノズル数48本）に搭載して下記の被記録材A及びBに15mm $\times$ 30mmのベタ青印字をした後、変褪色の促進法としてオゾン濃度が常に10 $\pm$ 5ppmの範囲に保たれる遮光された槽内に印字物を120分間放置して試験前後の印字物の色差 $\Delta E^*_{ab}$ を測定（JIS Z 8730に準拠）したところ、いずれの場合も $\Delta E^*_{ab}$ 値は6以下で変褪色の程度は少なく、良好な結果が得られた。

被記録材A：インクジェット用コート紙NM  
（商品名：三菱製紙製）

被記録材B：キャノン製ビクセルプロ用専用  
指定紙

尚、比較の為に実施例と同様に下記の成分を混

合してインクを調製し、上記と同様の記録装置によって被記録材A及びBにベタ印字した。この印字物の試験片として上記のオゾン試験槽を用い同様の試験を行ったところ、いずれの場合も $\Delta E^*ab$ 値は20以上を示し激しく変褪色した。

## 比較例1

CI.Direct Blue 199	4 %
ジエチレングリコール	30 %
水	66 %

## 比較例2

CI.Direct Blue 86	5 %
ポリエチレングリコール (平均分子量 300)	10 %
ジエチレングリコール	20 %
水	65 %

## (発明の効果)

以上の通り、本発明の記録液はインクジェット記録用、筆記具用等に適している。

特にインクジェット記録に用いた場合、記録特性(吐出安定性、長時間の連続記録性)、保存安

定性は勿論のこと、記録画像の耐光性、耐水性等いずれも良好であり、とりわけオゾン等の酸化性ガスに対しても極めて安定で優れた印字を得ることが出来、非常に有用である。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉田 勝 広

